




*English Equivalent* 5,387,624

**PREPARATION OF POWDER MIXTURE COMPRISING FINE CURED SILICONE PARTICLE AND FINE INORGANIC PARTICLE**

**Patent number:** JP5179144  
**Publication date:** 1993-07-20  
**Inventor:** YOKOYAMA MORIYASU; MORITA YOSHIJI  
**Applicant:** DOW CORNING TORAY SILICONE  
**Classification:**  
- **international:** C08K3/00; C08L83/04; C09D5/03; C09D183/04  
- **european:** C08J3/12; C08J3/24F; C08J3/26  
**Application number:** JP19910358609 19911226  
**Priority number(s):** JP19910358609 19911226

**Also published as:**

 EP0548969 (A1)  
 US5387624 (A1)  
 EP0548969 (B1)

Report a data error here

**Abstract of JP5179144**

**PURPOSE:**To prepare, at a high productivity, a powder mixture which comprises fine cured silicone particles and fine inorg. particles homogeneously mixed with each other and is excellent in dispersibility in an org. resin. **CONSTITUTION:**A powder mixture comprising fine cured silicone particles and fine inorg. particles is prepd. by eliminating water from an aq. suspension contg. fine cured silicone particles having a mean particle diameter of 0.1-200µm and fine inorg. particles having a mean particle diameter of 0.1-200µm or from an aq. suspension contg. the fine cured silicone particles, the fine inorg. particles, and a surfactant.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-179144

(43) 公開日 平成5年(1993)7月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R X	8319-4 J		
C 0 8 K 3/00				
C 0 9 D 5/03	P N P	6904-4 J		
183/04	P M P	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁)

(21) 出願番号	特願平3-358609	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号
(22) 出願日	平成3年(1991)12月26日	(72) 発明者	横山 謹尉 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(54) 【発明の名称】 シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる均一な粉体混合物を生産性よく製造でき、かつ得られた該粉体混合物が有機樹脂に対して分散性に優れるシリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法を提供する。

【構成】 (A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と(B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法、および(A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と(B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子と(C) 界面活性剤からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と (B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法。

【請求項2】 (A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と (B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子と (C) 界面活性剤からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 シリコン硬化物微粒子は、熱硬化性樹脂の内部応力緩和剤または有機樹脂フィルムの表面潤滑剤等に使用されている。このようなシリコン硬化物微粒子の製造方法としては、硬化性液状シリコン組成物の水系エマルジョン中の該組成物を硬化させてシリコン硬化物微粒子の水系サスペンションを調製する方法（特開昭63-77942号公報、特開昭64-70558号公報および特開昭63-309565号公報参照）が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の方法において、シリコン硬化物微粒子の水系サスペンションから水を除去する際、シリコン硬化物微粒子同士が凝集し易く、このため得られたシリコン硬化物微粒子は一次粒子の凝集物となるという問題があった。従来、このようなシリコン硬化物微粒子を有機樹脂に配合する方法として、例えば、シリコン硬化物微粒子を再度粉砕して有機樹脂に配合する方法、またはシリコン硬化物微粒子と該微粒子同様に有機樹脂に配合される無機質微粒子を混合して均一な粉体混合物とし、次いで該粉体混合物を有機樹脂に配合する方法が挙げられる。このように従来のシリコン硬化物微粒子を有機樹脂に配合するためには、シリコン硬化物微粒子を再度粉砕する装置、または予めシリコン硬化物微粒子と無機質微粒子を混合する混合装置が必要であり、またシリコン硬化物微粒子と無機質微粒子を均一に混合するためにはかなりの時間と労力が必要であった。

【0004】 先に、本出願人は無機質微粒子により表面被覆されてなるシリコン硬化物微粒子の製造方法について提案した（特願平3-151099号参照）。特願平3-151099号により提案した製造方法により得

られたシリコン硬化物微粒子は、流動性に優れたシリコン硬化物微粒子ではあるが、該シリコン硬化物微粒子表面に無機質微粒子が介在するために、これを有機樹脂に配合した場合には、シリコン硬化物と有機樹脂の相互作用を損なう虞があった。

【0005】 本発明者らは、上記問題点を解消すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明の目的は、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる均一な粉体混合物を生産性よく製造でき、かつ得られた該粉体混合物が有機樹脂に対して分散性に優れたシリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、(A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と (B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法、および (A) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mであるシリコン硬化物微粒子と (B) 平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mである無機質微粒子と (C) 界面活性剤からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することを特徴とする、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の製造方法に関する。

【0008】 本発明の製造方法において、(A) 成分のシリコン硬化物微粒子は、その平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mの範囲であり、好ましくは0.1~100 $\mu$ mの範囲である、ゲル状、ゴム状またはレジン状のシリコン硬化物微粒子である。また、(A) 成分の物理的特性は特に限定されず、その用途により適宜選択することが好ましい。本発明の製造方法において、水系サスペンション中の (A) 成分の含有量は、粉体混合物の水系サスペンションが流動性を失わない量であれば特に限定されず、具体的には、0.1~90重量%であり、好ましくは0.1~50重量%である。

【0009】 このような (A) 成分のシリコン硬化物微粒子は、水中または空気中で硬化性液状シリコン組成物を微粒子化し、次いで該組成物を硬化させることにより得ることができる。このような硬化性液状シリコン組成物として、具体的には、(a) アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよび (b) 有機過酸化化合物による硬化性液状シリコン組成物；(a') 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(b') 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび (c') 白金系化合物からなる付加反応による硬化性液状シリコン組成物；

3

(a'') 分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサン、(b'') 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび(c'') 有機錫化合物からなる縮合反応による硬化性液状シリコーン組成物；(a'') 分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサン、(b''') 加水分解性のオルガノシラン類および(c''') 有機錫化合物またはチタン酸エステル類からなる縮合反応による硬化性液状シリコーン組成物等がある。上記各組成物には、必要に応じて補強性充填剤、増量充填剤、顔料、可塑剤および耐熱性添加剤等を配合することができる。

【0010】本発明の製造方法において、(B)成分の無機質微粒子は、その平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mの範囲の、好ましくは0.1~100 $\mu$ mの範囲の無機質微粒子である。特に、(B)成分の平均粒子径が(A)成分の平均粒子径と近似していれば、すなわち(B)成分の平均粒子径/(A)成分の平均粒子径が0.1~1.0の範囲にあれば、より流動性に優れた粉体混合物を得ることができるので好ましい。(B)成分は、通常、有機樹脂の充填剤として配合される無機質微粒子であれば特に限定されず、具体的には、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；酸化ジルコニウム、ルチル形酸化チタン、アナターゼ形酸化チタン、酸化鉛(リサーチ等)、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化鉄(フェライト、ベンガラ等)、酸化アンチモン等の金属酸化物；ケイ酸アルミニウム(ゼオライト、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、タルク等)、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム(ウォラストナイト等)、ケイ酸(珪藻土、ケイ砂、ケイ石粉等)等の天然ケイ酸またはケイ酸塩；含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸(煙霧状シリカ、湿式シリカ等)等の合成無水ケイ酸またはケイ酸塩；窒化炭素、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物；チタン酸バリウム、チタン酸カリ等のチタン酸塩；石膏、スラグ、アスベスト、カーボンブラック、ガラスパール、シラスパール、フライアッシュパール、二硫化モリブデン等の無機質微粒子が例示される。本発明の製造方法において、(B)成分の配合量は、粉体混合物の水系サスペンションが流動性を失わないまでの量であれば特に限定されず、具体的には、(A)成分100重量部に対して0.05~500重量部であり、好ましくは0.1~100重量部である。

【0011】本発明の製造方法において、シリコーン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションを調製する方法としては、予め硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製し、次いで無機質微粒子を添加した後、該組成物を硬化させる方

4

法、予め硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製し、次いで該組成物を硬化した後、無機質微粒子を添加する方法、予め無機質微粒子の水系サスペンションを調製し、次いで硬化性液状シリコーン組成物を添加し、該組成物を分散させた後、該組成物を硬化させる方法、および硬化性液状シリコーン組成物と無機質微粒子の水系エマルジョンを調製し、次いで該組成物を硬化させる方法等が例示される。硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製する方法としては、従来周知の方法を使用することができ、具体的には、ホモジナイザー、コロイドミル等の乳化機を使用して調製する方法がある。

【0012】本発明の製造方法において、硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製する際、硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンの安定性が優れること、およびエマルジョン中の硬化性液状シリコーン組成物の粒子径を小さくできることから、(C)界面活性剤を添加することが好ましい。使用できる(C)成分の界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシアリルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルキレンアルキルフェノール、ポリオキシアリルキレンアルキルエステル、ポリオキシアリルキレンソルビタンエステル、ポリエチレングライコール、ポリプロピレングライコール、ジエチレングライコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン系界面活性剤；ヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、ミリスチルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、牛脂トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤が例示され、これら1種もしくは2種以上を配合して使用することもできる。特に、(C)成分として、HLBの数値が10未満であるノニオン系界面活性剤とHLBの数値が10以上であるノニオン系界面活性剤との2種のノニオン系界面活性剤を使用することにより、さらに上記2種のノニオン系界面活性剤のHLBの数値差が5以上であると、シリコーン硬化物微粒子の平均粒子径をより小さくできるので好ましい。

【0013】本発明の製造方法は、シリコーン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去することにより、シリコーン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる均一な粉体混合物を得ることを特徴とする。シリコーン硬化物微粒子と無機質微

粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションから水を除去する方法としては、具体的には、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物の水系サスペンションをオープン中で乾燥する方法、または該サスペンションをスプレードライヤーで乾燥する方法等が例示される。

【0014】本発明の製造方法で得られた、シリコン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる均一な粉体混合物は、塗料用粉体または化粧料粉体として期待される。

【0015】

【実施例】本発明を実施例により説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値である。

【0016】

【実施例1】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルハイドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルトラビニルシクロテトラシロキサン7.5×10<sup>-3</sup>重量部および前記シロキシンの合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコンゴム組成物を調製した。この硬化性液状シリコンゴム組成物にHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通してエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入して、均質な硬化性液状シリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコンゴム組成物を硬化させ、シリコンゴム微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコンゴム微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコンゴム微粒子の最大粒径は5μmであり、平均粒径は1μmであった。

【0017】このシリコンゴム微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒径が1.8μmのタルク微粒子を15重量部を加え、約30分かけて300rpmで攪し、粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプレードライヤーを用いて乾燥して、シリコンゴム微粒子とタルク微粒子からなる流動性の優れた粉体混合物を得た。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコンゴム微粒子の凝集物はなく、シリコンゴム微粒子とタルク微粒子が均一に混合されていることが確認された。

【0018】

【応用例1】実施例1で調製した粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合して液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物に容易に混合でき、また液状エポキシ樹脂組成物になじみよく均一に分散した。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜の表面は均一で滑らかであった。

【0019】

【比較例1】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルハイドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルトラビニルシクロテトラシロキサン7.5×10<sup>-3</sup>重量部および前記シロキシンの合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコンゴム組成物を調製した。この硬化性液状シリコンゴム組成物にHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通しエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入し、均質な硬化性液状シリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコンゴム組成物を硬化させ、シリコンゴム微粒子の水系サスペンションを製造した。

【0020】このシリコンゴム微粒子の水系サスペンションをスプレードライヤーで乾燥し、最大粒径が5μmであり、平均粒径が1μmであるシリコンゴム微粒子を得た。このシリコンゴム微粒子は、一部凝集物を有していた。このシリコンゴム微粒子15重量部と平均粒径が1.8μmのタルク微粒子を15重量部をらいい機を用いて12時間混合し、シリコンゴム微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物を調製した。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコンゴム微粒子が一部凝集しており、シリコンゴム微粒子とタルク微粒子が不均一に混合されていることが確認された。

【0021】この粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合して液状エポキシ樹脂組成物を調製した。こ

の粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物になかなか混合できず、また液状エポキシ樹脂組成物になじみが悪かった。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜表面にシリコーンゴム微粒子の凝集物が観察された。

#### 【0022】

【実施例2】粘度40センチポイズの分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン5.0重量部、ジブチル錫ジオクトエート0.25重量部からなる硬化性液状シリコーンゴム組成物を調製し、これにHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通し、次いで、エマルジョン中の固形分が15重量%となるように純水中に投入して、均質な硬化性液状シリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱し、硬化性液状シリコーンゴム組成物を硬化させ、シリコーンゴム微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコーンゴム微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコーンゴム微粒子は最大粒径は5μmであり、平均粒子径は1μmであった。

【0023】このシリコーンゴム微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒子径が約8μmのマイカ微粒子を15重量部を加え、約30分かけて300rpmで攪拌混合し、均一な粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプレードライヤを用いて乾燥し、シリコーンゴム微粒子とマイカ微粒子からなる流動性に優れた粉体混合物を得た。

#### 【0024】

【応用例2】実施例2で調製した粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合し液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は液状エポキシ樹脂組成物に容易に混合でき、また液状エポキシ樹脂組成物になじみよく均一に分散した。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜の表面は均一で滑らかであった。

#### 【0025】

【比較例2】粘度40センチポイズの分子鎖両末端が水

酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン5.0重量部、ジブチル錫ジオクトエート0.25重量部からなる硬化性液状シリコーンゴム組成物を調製し、これにHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通し、次いで、エマルジョン中の固形分が15重量%となるように純水中に投入し、均質な硬化性液状シリコーンゴム組成物の水系エマルジョンとした。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコーンゴム組成物を硬化させ、シリコーンゴム微粒子の水系サスペンションを調製した。このシリコーンゴム微粒子の水系サスペンションをスプレードライヤで乾燥し、シリコーンゴム微粒子を調製した。

【0026】このシリコーンゴム微粒子15重量部と平均粒子径が約8μmのマイカ微粒子15重量部をらいかい機を用いて12時間混合し、シリコーンゴム微粒子とマイカ微粒子からなる粉体混合物を得た。この粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合し液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物になじみが悪かった。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜表面にシリコーンゴム微粒子の凝集物が観察された。

#### 【0027】

【実施例3】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン7.5×10<sup>-3</sup>重量部および前記シロキサン合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコーンゴム組成物を調製した。この硬化性液状シリコーンゴム組成物を純水100重量部中で約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通してエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入して、均質な硬化性液状シリコーンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃

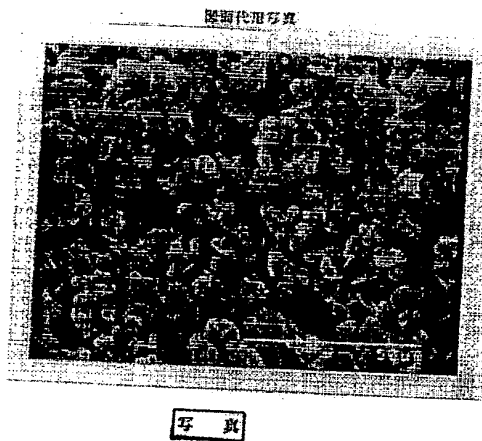
で20分間加熱して、硬化性液状シリコーンゴム組成物を硬化させ、シリコーンゴム微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコーンゴム微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコーンゴム微粒子の平均粒子径は20 $\mu$ mであった。

【0028】このシリコーンゴム微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒子径が5 $\mu$ mの湿式シリカ微粒子を15重量部を加え、約30分かけて300rpmで攪し、粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプレードライヤを用いて乾燥して、シリコーンゴム微粒子と湿式シリカ微粒子からなる流動性の優れた粉体混合物を得た。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコーンゴム微粒子の凝集物はなく、シリコーンゴム微粒子と湿式シリカ微粒子が均一に混合されていることが確認された。

【0029】

【応用例3】実施例1で調製した粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合して液状エポキシ樹脂組成物

【図1】



を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物に容易に混合でき、また液状エポキシ樹脂組成物に均一に分散した。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80 $\mu$ mであった。この塗膜を観察したところ、塗膜の表面は均一で滑らかであった。

【0030】

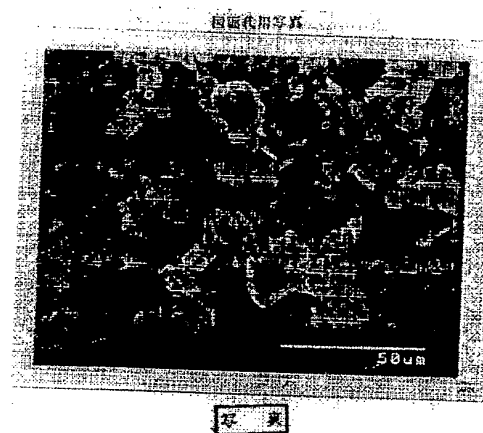
【発明の効果】本発明の製造方法は、シリコーン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる均一な粉体混合物を生産性よく製造することができ、このようにして得られたシリコーン硬化物微粒子と無機質微粒子からなる粉体混合物は有機樹脂に対して分散性に優れるという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で製造したシリコーンゴム微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例1で製造したシリコーンゴム微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年2月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このような(A)成分のシリコーン硬化物微粒子は、水中または空気中で硬化性液状シリコーン組

成物を微粒子化し、次いで該組成物を硬化させることにより得ることができる。このような硬化性液状シリコーン組成物として、具体的には、(a)アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよび(b)有機過酸化化物による硬化性液状シリコーン組成物；(a')1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(b')1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオル

ガノポリシロキサンおよび(c')白金系化合物からなる付加反応による硬化性液状シリコーン組成物；(a'')分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサン、(b'')1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンおよび(c'')有機錫化合物からなる縮合反応による硬化性液状シリコーン組成物；(a''')分子鎖両末端にシラノール基を有するジオルガノポリシロキサン、(b''')加水分解性のオルガノシラン類および(c''')有機錫化合物またはチタン酸エステル類からなる縮合反応による硬化性液状シリコーン組成物等がある。上記各組成物には、必要に応じて補強性充填剤、増量充填剤、顔料、可塑剤および耐熱性添加剤等を配合することができる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の製造方法において、(B)成分の無機質微粒子は、その平均粒子径が0.1~200 $\mu$ mの範囲の、好ましくは0.1~100 $\mu$ mの範囲の無機質微粒子である。特に、(B)成分の平均粒子径が(A)成分の平均粒子径と近似していれば、すなわち(B)成分の平均粒子径/(A)成分の平均粒子径が0.1~10の範囲にあれば、より流動性に優れた粉体混合物を得ることができるので好ましい。(B)成分は、通常、有機樹脂の充填剤として配合される無機質微粒子であれば特に限定されず、具体的には、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物；酸化ジルコニウム、ルチル形酸化チタン、アナターゼ形酸化チタン、酸化鉛(リサーチ等)、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウム、酸化鉄(フェライト、ベンガラ等)、酸化アンチモン等の金属酸化物；ケイ酸アルミニウム(ゼオライト、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト等)、ケイ酸マグネシウム、タルク、ケイ酸カルシウム(ウォラストナイト等)、ケイ酸(珪藻土、ケイ砂、ケイ石粉等)等の天然ケイ酸またはケイ酸塩；含水ケイ酸カルシウム、含水ケイ酸アルミニウム、無水ケイ酸(煙霧状シリカ、湿式シリカ等)等の合成無水ケイ酸またはケイ酸塩；窒化炭素、窒化ホウ素、窒化ケイ素等の窒化物；チタン酸バリウム、チタン酸カリ等のチタン酸塩；石膏、スラグ、アスベスト、カーボンブラック、ガラスパール、シラスパール、フライアッシュパール、二硫化モリブデン等の無機質微粒子が例示される。本発明の製造方法において、(B)成分の配合量は、粉体混合物の水系サスペンションが流動性を失わないまでの量であれば特に限定されず、具体的には、

(A)成分100重量部に対して0.05~500重量部であり、好ましく

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【実施例1】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン7.5 $\times 10^{-3}$ 重量部および前記シロキサンの合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコーン組成物を調製した。この硬化性液状シリコーン組成物にHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通してエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入して、均質な硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコーン組成物を硬化させ、シリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコーン硬化物微粒子の最大粒径は5 $\mu$ mであり、平均粒子径は1 $\mu$ mであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】このシリコーン硬化物微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒子径が1.8 $\mu$ mのタルク微粒子を15重量部加え、約30分かけて300rpmで攪拌し、粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプレードライヤを用いて乾燥して、シリコーン硬化物微粒子とタルク微粒子からなる流動性の優れた粉体混合物を得た。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコーン硬化物微粒子の凝集物はなく、シリコーン硬化物微粒子とタルク微粒子が均一に混合されていることが確認さ

れた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】

【比較例1】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン7.5×10<sup>-3</sup>重量部および前記シロキサンの合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコーン組成物を調製した。この硬化性液状シリコーン組成物にHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通しエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入し、均質な硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコーン組成物を硬化させ、シリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションを製造した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】このシリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションをスプレードライヤで乾燥し、最大粒径が5μmであり、平均粒子径が1μmであるシリコーン硬化物微粒子を得た。このシリコーン硬化物微粒子は、一部凝集物を有していた。このシリコーン硬化物微粒子15重量部と平均粒子径が1.8μmのタルク微粒子15重量部をらいかい機を用いて12時間混合し、シリコーン硬化物微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物を調製した。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコーン硬化物微粒子が一部凝集しており、シリコーン硬化物微粒子とタルク微粒子が不均一に混合されていることが確認された。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】この粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合して液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物になかなか混合できず、また液状エポキシ樹脂組成物になじみが悪かった。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜表面にシリコーン硬化物微粒子の凝集物が観察された。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【実施例2】粘度40センチポイズの分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン5.0重量部、ジブチル錫ジオクトエート0.25重量部からなる硬化性液状シリコーン組成物を調製し、これにHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通し、次いで、エマルジョン中の固形分が15重量%となるように純水中に投入して、均質な硬化性液状シリコーン組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱し、硬化性液状シリコーン組成物を硬化させ、シリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコーン硬化物微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコーン硬化物微粒子は最大粒径が5μmであり、平均粒子径は1μmであった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】このシリコーン硬化物微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒子径が約8μmのマイカ微粒子を15重量部を加え、約30分かけて300rpmで攪拌混合し、均一な粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプ

レードライヤを用いて乾燥し、シリコン硬化物微粒子とマイカ微粒子からなる流動性に優れた粉体混合物を得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【比較例2】粘度40センチポイズの分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン5.0重量部、ジブチル錫ジオクトエート0.25重量部からなる硬化性液状シリコン組成物を調製し、これにHLBの数値が5.7であるポリオキシエチレンニルフェニルエーテル0.5重量部を添加した。この混合物に、HLBの数値が18.1であるポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル2重量部と純水10重量部からなる水溶液を約5分間かけて攪拌しながら滴下した。その後、約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通し、次いで、エマルジョン中の固形分が15重量%となるように純水中に投入し、均質な硬化性液状シリコン組成物の水系エマルジョンとした。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコン組成物を硬化させ、シリコン硬化物微粒子の水系サスペンションを調製した。このシリコン硬化物微粒子の水系サスペンションをスプレードライヤで乾燥し、シリコン硬化物微粒子を調製した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】このシリコン硬化物微粒子15重量部と平均粒子径が約8μmのマイカ微粒子15重量部をらいかい機を用いて12時間混合し、シリコン硬化物微粒子とマイカ微粒子からなる粉体混合物を得た。この粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹脂組成物90重量部と混合し液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物になじみが悪かった。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜表面にシリコン硬化物微粒子の凝集物が観察された。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【実施例3】粘度400センチポイズの分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン50重量部、粘度20センチポイズの分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたメチルヒドロジェンポリシロキサン1.5重量部、テトラメチルトラビニルシクロテトラシロキサン7.5×10<sup>-3</sup>重量部および前記シロキサン合計重量に対して白金金属量が120ppmとなるように塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を均一に混合して硬化性液状シリコン組成物を調製した。この硬化性液状シリコン組成物を純水100重量部中で約1時間かけて、600rpmで攪拌混合した後、これをコロイドミルに通してエマルジョンを調製し、次いで、該エマルジョン中の固形分量が15重量%となるように純水中に該エマルジョンを投入して、均質な硬化性液状シリコン組成物の水系エマルジョンを調製した。このエマルジョンを70℃で20分間加熱して、硬化性液状シリコン組成物を硬化させ、シリコン硬化物微粒子の水系サスペンションを製造した。このシリコン硬化物微粒子の水系サスペンションの一部を採取し、これを室温で水分を除去したところ、シリコン硬化物微粒子の平均粒子径は20μmであった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】このシリコン硬化物微粒子の水系サスペンション100重量部に、平均粒子径が5μmの湿式シリカ微粒子15重量部を加え、約30分かけて300rpmで攪し、粉体混合物の水系サスペンションとした。この粉体混合物の水系サスペンションをスプレードライヤを用いて乾燥して、シリコン硬化物微粒子と湿式シリカ微粒子からなる流動性の優れた粉体混合物を得た。この粉体混合物は、走査型電子顕微鏡写真により、シリコン硬化物微粒子の凝集物はなく、シリコン硬化物微粒子と湿式シリカ微粒子が均一に混合されていることが確認された。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【応用例3】実施例3で調製した粉体混合物10重量部を150℃において1時間で硬化可能な液状エポキシ樹

脂組成物90重量部と混合して液状エポキシ樹脂組成物を調製した。この粉体混合物は、液状エポキシ樹脂組成物に容易に混合でき、また液状エポキシ樹脂組成物に均一に分散した。得られた液状エポキシ樹脂組成物をアルミ板に塗布して、150℃において1時間で硬化させた。硬化後の塗膜の厚さは80μmであった。この塗膜を観察したところ、塗膜の表面は均一で滑らかであった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】実施例1で製造したシリコン硬化物微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物の走査型電子顕微鏡写真である。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】比較例1で製造したシリコン硬化物微粒子とタルク微粒子からなる粉体混合物の走査型電子顕微鏡写真である。